

4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-096127

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/448

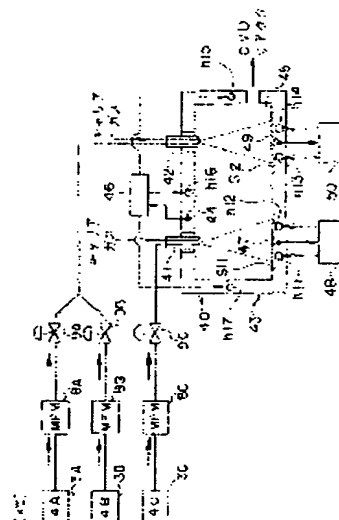
(21)Application number : 2003-378822

(22)Date of filing : 07.11.2003

(71)Applicant : SHIMADZU CORP
(72)Inventor : YOSHIOKA NAOMI
KAWAMOTO TATSUJI
KAWAO MITSUSHI
MATSUNO SHIGERU
YAMADA AKIRA
MIYASHITA SHOJI
UCHIKAWA HIDEFUSA

(54) METHOD FOR EVALUATING VAPORIZATION PERFORMANCE OF VAPORIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vaporizer which can decrease the generation of an unvaporized residue and particle.**SOLUTION:** This method for evaluating the vaporization performance of a vaporizer is carried out by following processes. Two spraying portions 41, 42 are located in a vaporization chamber 43, and liquid materials 4A, 4B having similar vaporization characteristics are mixed and are sprayed from the same spraying portion 41 to be vaporized on a vaporizing surface S12. A liquid material 4C having different vaporization characteristics is sprayed from the other spraying portion 42 to be vaporized on a vaporizing surface S11. The temperatures of the vaporizing surfaces S11, S12 are controlled by temperature control devices 48, 50 independently to be temperatures suitable to the liquid material 4C and liquid materials 4A, 4B, respectively. Consequently, the unvaporization or heat decomposition of a part of each liquid material 4A, 4B or 4C is reduced, and the generation of residue can be decreased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-96127

(P2004-96127A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷H01L 21/31
C23C 16/448

F I

H01L 21/31
C23C 16/448

B

テーマコード(参考)

4K030
5F045

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-378822 (P2003-378822)
 (22) 出願日 平成15年11月7日(2003.11.7)
 (62) 分割の表示 特願2000-292759 (P2000-292759)
 の分割
 原出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71) 出願人 000001993
 株式会社島津製作所
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
 (74) 代理人 100084412
 弁理士 永井 冬紀
 (72) 発明者 吉岡 尚規
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
 株式会社島津製作所内
 (72) 発明者 川本 達司
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
 株式会社島津製作所内
 (72) 発明者 川尾 満志
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
 株式会社島津製作所内

最終頁に続く

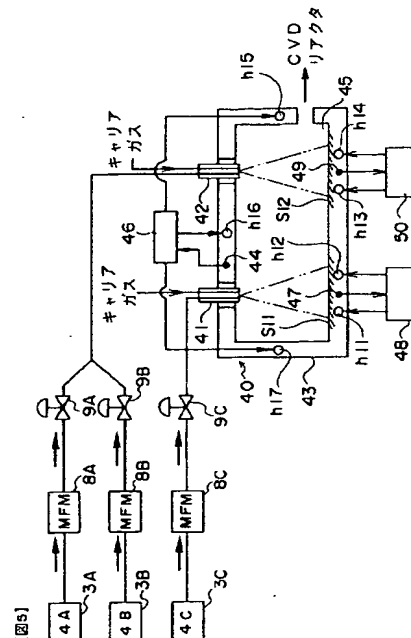
(54) 【発明の名称】 気化器の気化性能評価方法

(57) 【要約】

【課題】 未気化残 やパーティクルの発生を低減することができる気化器を提供。

【解決手段】 気化チャンバ48に2つの噴霧部41、42を設け、類似の気化特性を有する液体材料4A、4Bは混合状態にして同一の噴霧部41から噴霧して気化面S12により気化する。一方、気化特性の異なる液体材料4Cは、別の噴霧部42より噴霧して気化面S11により気化する。気化面S11、S12の温度はそれぞれ温度調節装置48、50により独立に制御され、それぞれ液体材料4Cおよび液体材料4A、4Bに適した温度に制御されている。その結果、液体材料4A～4Cの一部が未気化となったり加熱分化したりすることが低減され、残 発生を低減を図ることができる。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項1】

高温に保持された気化チャンバ内へ液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧し、噴霧された前記液体材料を気化してCVD成膜装置に供給する気化器において

前記気化チャンバ内に、前記気化チャンバの温度とは独立に温度制御可能な気化面を備えたことを特徴とする気化器。

【請求項2】

高温に保持された気化チャンバ内へ複数の液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧し、噴霧された前記液体材料を気化してCVD成膜装置に供給する気化器において、

液体材料を前記気化チャンバ内へ噴霧する複数の噴霧部と、

前記複数の噴霧部に対向するように各々設けられ、それぞれ独立に温度制御可能な気化面とを備えたことを特徴とする気化器。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の気化器において、

前記気化チャンバには、水平方向に延在して内壁の一部を前記気化面とする円筒空洞が形成され、前記円筒空洞に対して前記液体材料を鉛直下方向に噴霧するようにしたことを特徴とする気化器。

【請求項4】

請求項1～請求項3のいずれかに記載の気化器において、

前記気化チャンバの内壁および前記気化面を、前記CVD成膜装置で成膜される膜と同一の膜でコーティングしたことを特徴とする気化器。

【請求項5】

高温に保持された気化チャンバ内に液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧して気化する気化器の気化性能評価方法であって、

所定量の前記液体材料を前記気化チャンバ内に噴霧して気化させた後に、前記気化チャンバ内の未気化付着物を有機溶剤で除去し、その除去に用いた前記有機溶剤中の前記液体材料の含有量を計測し、計測された含有量に基づいて気化性能を評価することを特徴とする気化性能評価方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CVD成膜に用いられ、液体有機金属や有機金属溶液等の液体材料を気化する気化器および気化性能評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス製造工程における薄膜形成方法の一つとしてMOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法があるが、スパッタ等比べて膜質、成膜速度、ステップカバレッジなどが優れていることから近年盛んに利用されている。MOCVD装置に用いられているCVDガス供給法としてはパプリング法や昇華法などがあるが、液体有機金属若しくは有機金属を有機溶剤に溶かした液体材料をCVDリアクタ直前で気化して供給する方法が、制御性および安定性の面でより優れた方法として注目されている。この気化方法では、高温に保持された気化チャンバ内にノズルから液体材料を噴霧して、液体材料を気化させている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】特開平10-251853号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、気化の際に液体材料に十分な熱エネルギーを与えることができないと、未気化残が発生して配管に詰まりが発生したり、残がパーティクルとなってCVDリアクタまで達して成膜不良の原因となるおそれがあった。さらに、複数の成分を混合してから気化する場合、成分によって気化温度や熱分解温度特性が異なり、一部の成分が未気化または熱分解することによる残が発生しやすかった。また、未気化残の発生を抑えた効率的な気化を実現するためには、種々の気化条件に対して気化性能を評価する必要があるが、材料特性などから評価が非常に難しく、確立された評価方法が無いというのが現状であった。

【0005】

本発明の目的は、液体有機金属や有機金属溶液等を気化する気化器において、液体材料の霧化をより効果的に行わせ、未気化残やパーティクルの発生を低減することができる気化器および確実な気化性能評価方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明の実施の形態を示す図2および図5に対応付けて説明する。

(1) 図2に対応付けて説明すると、請求項1の発明は、高温に保持された気化チャンバ21内へ液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧し、噴霧された液体材料を気化してCVD成膜装置に供給する気化器2に適用され、気化チャンバ21内に、気化チャンバ21の温度とは独立に温度制御可能な気化面S1を備えて上述の目的を達成する。

(2) 図5に対応付けて説明すると、請求項2の発明は、高温に保持された気化チャンバ43内へ複数の液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料4A～4Cを噴霧し、噴霧された液体材料4A～4Cを気化してCVD成膜装置に供給する気化器40に適用され、液体材料4A～4Cを気化チャンバ内へ噴霧する複数の噴霧部41、42と、複数の噴霧部41、42に対向するように各々設けられ、それぞれ独立に温度制御可能な気化面S11、S12とを備えて上述の目的を達成する。

(3) 請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載の気化器において、気化チャンバ43には、水平方向に延在して内壁の一部を気化面S11、S12とする円筒空洞45が形成され、その円筒空洞45に対して液体材料4A～4Cを鉛直下方向に噴霧するようにしたものである。

(4) 請求項4の発明は、請求項1～請求項3のいずれかに記載の気化器において、気化チャンバ43の内壁および気化面S11、S12を、CVD成膜装置で成膜される膜と同一の膜でコーティングしたものである。

(5) 図2に対応付けて説明すると、請求項5の発明は、高温に保持された気化チャンバ21内に液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧して気化する気化器2の気化性能評価方法であって、所定量の液体材料を気化チャンバ21内に噴霧して気化させた後に、気化チャンバ21内の未気化付着物を有機溶剤で除去し、その除去に用いた有機溶剤中の液体材料の含有量を計測し、計測された含有量に基づいて気化性能を評価することにより上述の目的を達成する。

【0007】

なお、本発明の構成を説明する上記課題を解決するための手段の項では、本発明を分かり易くするために発明の実施の形態の図を用いたが、これにより本発明が発明の実施の形態に限定されるものではない。

【発明の効果】

【0008】

請求項1～4の発明によれば、気化面は気化チャンバの温度とは独立に温度制御可能なため、液体材料の気化量の変化に関わらず気化面を最適温度に保つことができる。その結果、気化チャンバ内の未気化残を低減させることができる。さらに、複数の噴霧部により液体材料を霧化するので、気化量の増加を図ることができる。

特に、請求項2の発明によれば、複数の噴霧部と温度制御可能な気化面を備えているの

で、気化特性に応じて液体材料を分類し、類似の気化特性を有する液体材料を同一の噴霧部により噴霧して、その気化特性に応じた温度に制御された気化面により気化することができ、その結果、各液体材料に適した温度で気化することができ、残りの発生が少ない気化器を提供することができる。

請求項3の発明によれば、液体材料を鉛直下方向に噴霧しているため、噴霧部付近の気化チャンバ内壁に液体状の液体材料が付着することが無く、残りの低減を図ることができる。また、円筒側面の噴霧部対向部分から側面に沿って上方に霧状液体材料が流れるため、効率よく気化することができる。

請求項4の発明によれば、気化チャンバ内壁面と液体材料との化学反応を防止することができる。

請求項5の発明によれば、気化器の気化性能を確実に評価することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、図1～図11を参照して本発明を実施するための最良の形態を説明する。

－第1の実施の形態－

図1は気化装置全体の概略構成を示す図である。1は気化器2に液体有機金属や有機金属溶液等（以下では、これらを液体材料と呼ぶ）を供給する液体材料供給装置であり、供給された液体材料は気化器2で気化されてCVD装置に設けられたCVDリアクタに供給される。例えば、液体有機金属としてはCuやTiなどの有機金属があり、有機金属溶液としてはBa、Sr、Ti、Pb、Znなどの有機金属を有機溶剤に溶かしたものがある。

【0010】

液体材料供給装置1に設けられた材料容器3A、3B、3Cには、MOCVDに用いられる液体材料4A、4B、4Cが充填されている。例えば、BST膜（BaSrTi酸化膜）を成膜する場合には、原料であるBa、Sr、Tiを有機溶剤THF（tetrahydrofuran）で溶解したものが液体材料4A、4B、4Cとして用いられる。また、溶剤容器3DにはTHFが溶剤4Dとして充填されている。なお、容器3A～3Dは原料の数に応じて設けられ、必ずしも4個とは限らない。

【0011】

各容器3A～3Dには、チャージガスライン5と移送ライン6A～6Dとが接続されている。各容器3A～3D内にチャージガスライン5を介してチャージガスが供給されると、各容器3A～3Dに充填されている液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの液面にガス圧が加わり、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dが各移送ライン6A～6Dへとそれぞれ押し出される。移送ライン6A～6Dに押し出された各液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dは、ガス圧によってさらに移送ライン6Eへと移送され、この移送ライン6E内で混合状態となる。

【0012】

移送ライン6Eにはキャリアガスライン7からキャリアガスが供給されるようになっており、キャリアガス、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dは気液2相流状態となって気化器2へと供給される。気化器2にはキャリアガスライン7を介してキャリアガスが供給されており、気化された材料はキャリアガスによってCVDリアクタへと送られる。

【0013】

なお、チャージガスおよびキャリアガスには窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスが用いられる。また、移送ライン6A～6Eにおける液体材料4A～4Cや溶剤4Dの滞留量はできるだけ低減するのが好ましく、本実施の形態では、移送ライン6A～6Cには1/8インチの配管を用いている。

【0014】

各移送ライン6A～6Dには、マスフローメータ8A～8Dおよび遮断機能付き流量制御バルブ9A～9Dが設けられている。マスフローメータ8A～8Dで液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの流量を各々監視しつつ流量制御バルブ9A～9Dを制御して、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの流量が適切となるようにしている。なお、移送ライン6E

10

20

30

40

50

の気化器直前にミキサを設けて、液体材料４Ａ～４Ｃの混合状態をより向上させるようにしても良い。さらに、各液体材料４Ａ～４Ｃの流量を制御する流量制御バルブ９Ａ～９Ｄに代えて、フランチャポンプ等のポンプを用いて流量制御するようにしても良い。

【００１５】

図２～図４は気化器２の詳細を示す図であり、図２は気化器２を正面から見た断面図、図３は図２のＡ－Ａ'断面図、図４は図２のＢ部の拡大図である。図２に示すように、気化器２は液体材料４Ａ～４Ｃを霧化する霧化部２０と、霧化部２０で霧化された液体材料４Ａ～４Ｃをさらに気化する気化チャンバ２１とを備えている。気化チャンバ２１のチャンバ本体２１αには、水平方向（図示左右方向）に延在する円筒空洞２２が形成されている。霧化部２０は、円筒空洞２２に対して鉛直下方向に霧化ガスを吹き出すように取り付けられている。フランジ２１ｂはチャンバ本体２１αに対して着脱可能であって、例えば、チャンバ内をクリーニングするような場合には、フランジ２１ｂを外して円筒空洞２２を大気開放して洗浄を行う。

【００１６】

霧化部２０には、移送ライン６Ｅから液体材料４Ａ～４Ｃの混合液が供給されるとともに、キャリアガスライン７を介してキャリアガスが供給される。図４のＢ部拡大図に示すように、混合液およびキャリアガスが流れる配管は内側配管２３と外側配管２４とから成る２重管構造を有しており、内側配管２３の内部を混合液が気液２相流状態で流れ、内側配管２３と外側配管２４との間の環状空間をキャリアガスが流れる。気化部２０の先端部分にはオリフィス部材２５が設けられており、キャリアガスは内側配管２３とオリフィス部材２５との隙間をチャンバ内空間に噴出する。その結果、液体材料４Ａ～４Ｃの混合液は内側配管２３の先端から霧状となって噴出する。

【００１７】

図２に示すように、霧化部２０のケーシング２７の下部はチャンバ本体２１αに固定されており、チャンバ本体２１αからの熱流入により高温となっている。一方、ケーシング２７の上部端部には水冷ジャケット２８が設けられており、この冷却ジャケット２８から下方に延びる冷却ロッド内に上記２重管が配設されている。上述したオリフィス部材２５は熱伝導率の低い樹脂等で形成され、図４のように外側配管２４の先端部分とケーシング先端部との間に挟持されて、両者の間の断熱部材としても機能している。

【００１８】

図２の霧化部２０により霧化された液体材料４Ａ～４Ｃは、円筒空洞２２の霧化部先端部と対向する面に向けて噴出され、図３に示すように円筒空洞２２の内周面に沿って矢印Ｒ１のように流れる。気化チャンバ２１にはヒータ１～ｎが設けられていて、気化温度以上となるように温度制御されている。そのため、霧状の液体材料４Ａ～４Ｃは、内周面に沿って流れる間に気化され、キャリアガスと共に排出口２９から排出されてＣＶＤリアクタへと送られる。

【００１９】

気化チャンバ本体２１αおよびフランジ２１ｂに設けられたヒータ１～ｎが設けられており、その内のヒータ１～ｎ３は温度センサ３０で検出された温度に基づいて温度調節装置３２により制御される。一方、ヒータ４～ｎは温度センサ３１で検出された温度に基づいて温度調節装置３３により制御される。円筒空洞２２の内周面は全面が気化面として機能するが、図２、３に示すように、液体材料４Ａ～４Ｃは霧化部２０からほぼ鉛直下方向に噴出されるため、図３の面Ｓ１が主な気化面となる。そのため、気化チャンバを均一に加熱した場合でも、気化量（液体材料４Ａ～４Ｃの流量）が多いと、気化面Ｓ１の温度が気化熱により低下して気化面Ｓ１に未気化成分が残るとして生じやすくなる。

【００２０】

そこで、本実施の形態では、図２、３に示すように面Ｓ１の近傍に設けられたヒータ１～ｎ３とその他のヒータ４～ｎとをそれぞれ別個の温度調節装置３２、３３で制御し、気化の最中にも気化面Ｓ１の温度が最適温度となるように制御するようにした。すなわち、液体材料４Ａ～４Ｃおよびその流量に応じてヒータ１～ｎ３で発生する熱エネルギー

ギーを調節し、気化面 81 の温度を最適温度にする。例えば、熱エネルギーを増やして、気化面 81 の温度を気化チャンバ 21 の温度より高めに設定すると、液体材料 4A~4C の熱分解温度が気化温度に近い場合に有効である。その結果、気化面 81 における未気化成分の発生を低減することができる。

【0021】

ところで、気化チャンバ 21 は SUS 材で形成されるのが一般的であるが、気化面として機能する円筒空洞 22 の壁面が液体材料 4A~4C と化学反応するという問題があった。本実施の形態では、このような壁面と液体材料 4A~4C との反応を防止するために、CVD により成膜される膜を壁面にコーティングするようにした。例えば、BST 膜 (BaSrTi 酸化膜) を成膜する CVD 装置に使用する気化器であれば、BST 膜を壁面にコーティングする。その結果、円筒空洞の SUS 壁面はコーティングされた膜により保護され、気化された金属材料との反応を防止することができる。このような膜としては、BST 膜の他に、PZT 膜 (PbZrTi 膜)、STO 膜 (SrTiO_2)、 TiO_2 膜、SBT 膜 (SrBiTa 酸化膜) 等の誘電体膜や、超伝導膜等の酸化物などがある。

10

【0022】

ー第 2 の実施の形態ー

図 5 は本発明の第 2 の実施の形態を示す図であり、気化器を模式的に示した図である。上述した第 1 の実施の形態の気化器では、CVD 装置で成膜される膜に依りて、数種類の液体材料 4A~4C を混合し、その混合液を気化チャンバ内に噴霧して気化するようにしている。しかしながら、液体材料 4A~4C の熱分解温度および気化温度が極端に異なるような場合には、第 1 の実施の形態のように、液体材料 4A~4C の混合液を同一の気化面 81 で気化しようとする不都合が生じる場合があった。

20

【0023】

例えば、図 6 に示すように、液体材料 4A、4B がほぼ同一の熱分解温度および気化温度を有していて、液体材料 4C の熱分解温度および気化温度がそれらと大きく異なる場合を考える。ここで、気化温度とは気化可能な最低温度で、熱分解温度とは材料の熱分解が生じる最低温度とする。そのため、気化面の温度は気化温度と熱分解温度との間に設定する必要がある。液体材料 4A~4C の熱分解温度 T_{da} 、 T_{db} 、 T_{dc} および気化温度 T_{va} 、 T_{vb} 、 T_{vc} が図 6 に示すような場合、気化面 81 (図 3 参照) の温度 T_1 は図 6 に示すような温度に設定される。

30

【0024】

しかし、液体材料 4C については気化が可能なぎりぎりの温度で気化が行われ、液体材料 4A、4B については熱分解が生じるぎりぎりの温度で気化が行われることになる。そのため、気化面 81 の温度制御が厳しいものとなり、僅かな温度変化でも気化条件が変化してしまうという問題があった。

【0025】

そこで、本実施の形態の気化器 40 では、液体材料 4A、4B と液体材料 4C とを、それぞれ独立に温度制御可能な二つの気化面 811、812 で気化するようにした。図 5 において、気化器 40 の気化チャンバ 43 には二つの霧化部 41、42 が設けられており、液体材料 4C は霧化部 41 により霧化され、液体材料 4A、4B は混合液とされた後に霧化部 42 により霧化される。霧化部 41 により霧化された液体材料 4C は、円筒空洞 45 の気化面 811 に向けて鉛直下方向に噴出され、主に気化面 811 で気化される。一方、霧化部 42 により霧化された液体材料 4A、4B の混合液は、気化面 812 に向けて鉛直下方向に噴出され、主に気化面 812 で気化される。

40

【0026】

気化チャンバ 43 にはチャンバ加熱用のヒータ 11~17 が設けられており、チャンバ全体の温度制御は、温度センサ 44 の検出温度に基づいて温度調節装置 46 でヒータ 15~17 の発熱量を制御することにより行われる。一方、気化面 811 の温度制御は、温度センサ 47 の検出温度に基づいて温度調節装置 48 でヒータ 11、12 の発熱量を制御することにより行われる。さらに、気化面 812 の温度制御は、温度センサ 4

50

9の検出温度に基づいて温度調節装置50でヒータ13、14の発熱量を制御することにより行われる。

【0027】

例えば、液体材料4A～4Cの物性が図6に示すような場合、気化面S11およびS12はそれぞれ異なる温度T11およびT12に制御される。そのため、液体材料4A～4Cのいずれに対しても最適な気化温度で気化を行うことができる。さらに、霧化部を2つ備えているため、図2に示すような霧化部が一つの気化器に比べて単位時間当たりの気化量の増大を図ることができる。

【0028】

ところで、従来の気化器の場合も、別個に気化器を2台用意して、一方で液体材料4A、4Bを気化し、他方で液体材料4Cを気化するようにすれば、それぞれの液体材料4A～4Cに対して最適気化温度とすることができ、装置が大型化すると共に大幅なコストアップとなる。一方、本実施の形態の気化器によれば、気化器の大型化およびコストアップを著しく抑えることができる。

【0029】

なお、上述の実施の形態では、液体材料4A、4Bについては物性が似ているので混合して一つの噴霧部41により噴霧するようにしたが、各液体材料4A～4Cの物性値が互いに異なる場合には、各液体材料4A～4Cに対して各々噴霧部を設けるようにしても良い。

【0030】

－第3の実施の形態－

図7、8は本発明の第3の実施の形態を示す図であり、図7は気化器を正面から見た断面図、図8は図7のC-C'断面図である。なお、図7、8において、図2、3と同一の部分には同一の符号を付し、以下では異なる部分を中心に説明する。フランジ61の内側（円筒空洞22側）には、霧化部20に対向する位置に水平に延在するタンク62が設けられており、そのタンク62には加熱用ヒータ21、22および温度センサ63が設けられている。

【0031】

タンク62に向けて噴出された液体材料64は、タンク62の気化面S20により気化される。タンク62に設けられたヒータ21、22および温度センサ63は温度調節装置65に接続されており、チャンパ本体21αよりやや高めの温度に制御されている。一方、ヒータ1～9の発熱量は、チャンパ本体21αに設けられた温度センサ31の検出温度に基づいて温度調節装置66により制御される。

【0032】

本実施の形態の気化器の場合も、第1の実施の形態と同様に気化面S20をチャンパ本体21αの温度とは別に調節できるように構成しているので、第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。さらに、本実施の形態では、第1の実施の形態のように気化チャンパ21の一部を独立に温度制御するのとは異なり、別個に設けられたタンク62の温度を独立に制御するようにしているので温度制御性が向上する。

【0033】

また、気化による未気化成分の付着は主にタンク62の上面で起こるので、気化チャンパ60のクリーニングを行う際には、フランジ21を外してタンク62を個別に洗浄することができる。そのため、クリーニング作業が簡単になると同時に、確実なクリーニングを行うことができる。

【0034】

（変形例）

図9に示す気化器70は、図7、8に示した気化器の変形例であり、図5の気化器と同様に二つの霧化部41、42を備えたものである。気化チャンパ73のチャンパ本体74には図示左右方向に延在する円筒空洞77が形成され、そのチャンパ本体74の両端に着脱可能に固定される各フランジ75、76には、タンク71、72が形成されている。気

10

20

30

40

50

化チャンバ73の温度は、ヒータ81～86、温度センサ77および温度調節装置78により所定の温度に保持される。

【0035】

フランジ75のタンク71は霧化部41と対向する位置となるように形成されており、その対向面831は液体材料4Cの気化面として機能する。タンク71にはヒータ87および温度センサ79が設けられており、タンク71の温度が第2の実施の形態で述べた温度T11となるように温度調節装置80により温度制御される。一方、フランジ76のタンク72は霧化部42と対向する位置となるように形成されており、その対向面832は液体材料4Cの気化面として機能する。タンク72にもヒータ88および温度センサ81が設けられており、温度調節装置82によってタンク72の温度がT12となるように制御される。

10

【0036】

図9に示した気化器70も図5に示した気化器40と同様に、液体材料4A～4Cの物性に応じて温度の異なる気化面831、832を設けて、それぞれ独立に温度制御を行っているので、気化器40の場合と同様の効果を得ることができる。さらに、気化器70では、タンク71、72を設けてその上面に気化面831、832を形成しているため、気化器40に比べて気化面831、832の温度制御性に優れている。

【0037】

－第4の実施の形態－

次に、気化器の気化性能評価方法について説明する。気化器の気化性能は、気化器に供給された液体材料の内の何パーセントが気化されたかによって評価されるが、これは供給量と気化器内の未気化成分の量との差によって求めることができる。図10は、性能評価の計量の手順を示したものであり、以下では材料としてBa、SrおよびTiを用いる場合について説明する。

20

【0038】

図10のステップS1では、所定量の液体材料を気化器で気化させる。次いで、ステップS2のサンプリング工程では、気化面を含めた気化チャンバの全内壁面に付着している未気化成分をエチルアルコール等で除去する。例えば、重さ0.1～0.3g程度の布にエチルアルコールを含ませ、その布で壁面に付着した未気化成分を拭き取る。ステップS3の有機物分解A工程では、拭き取り後の布を塩酸2ml、過酸化水素0.5mlおよび純水1mlの混合液に浸して、温度150℃で1.5時間加熱し、布に付着している有機物を分解する。ステップS4の有機物分解B工程では、ステップS3の溶液にさらに塩酸1ml、過酸化水素0.5mlおよび純水1mlを加えて、温度150℃で1.5時間加熱する。

30

【0039】

ステップS5の煮沸・濃縮工程では、さらに純水1mlを加えて150℃で0.5時間加熱する。ステップS6のろ過・定容工程では、ステップS5の溶液をろ過した後、塩酸1mlを添加し、さらに20～100mlに容積をそろえる。ステップS7では、ICP(誘導結合プラズマ)を用いた分析装置により各元素Ba、Sr、Tiの定量分析を行い、未気化成分量を算出する。定量分析をする際には、図11に示すような試料をICP分析したものを経験線として使用し、経験線との比較から未気化成分量を算出する。ステップS8では、気化に使用した液体材料の量と、ステップS7で算出された未気化成分量とから気化率を算出する。このように、本実施の形態の評価方法では、気化器内壁面に付着している未気化成分を実際に定量分析しているため、気化器の気化性能を正確に評価することが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明による第1の実施の形態を説明する図であり、気化装置全体の概略構成を示す図である。

【図2】気化器2を詳細に示す図であり、正面から見た断面図である。

50

【図3】図2のA-A'断面図である。

【図4】図2のB部拡大図である。

【図5】本発明による第2の実施の形態を示す図であり、気化器を模式的に示した図である。

【図6】気化面S1の温度T1を説明する図。

【図7】本発明による第3の実施の形態を示す図であり、気化器の正面を示す断面図である。

【図8】図7のC-C'断面図である。

【図9】図7、8に示した気化器の変形例を示す図である。

【図10】本発明による第4の実施の形態を説明する図であり、気化評価手順を示す図で

【図11】検量線として用いる試料の内容を示す図である。

【符号の説明】

【0041】

1 液体材料供給装置

2、40、70 気化器

20、41、42 霧化部

21、43、60、73 気化チャンバ

21a、60、74 チャンバ本体

21b、61、75、76 フランジ

22、45、77 円筒空洞

30、31、44、47、49、63、79、81 温度センサ

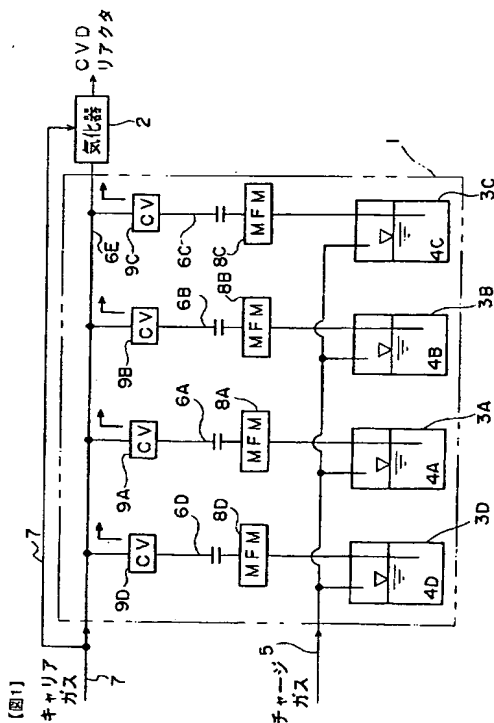
32、33、46、48、50、65、66、78、80、82 温度調節装置

62、71、72 タンク

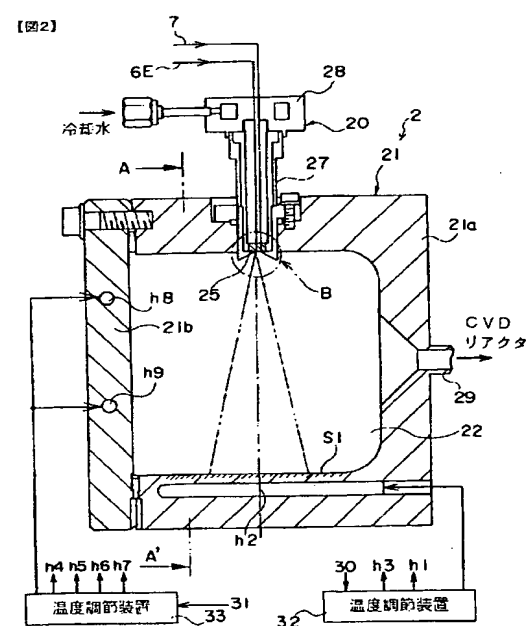
h1~h1、h11~h17、h21、h22、h31~h38 ヒータ

S1、S11、S12、S20、S31、S32 気化面

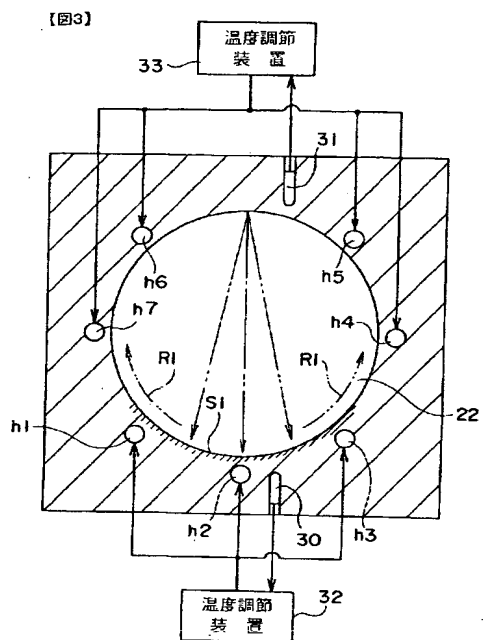
【図1】



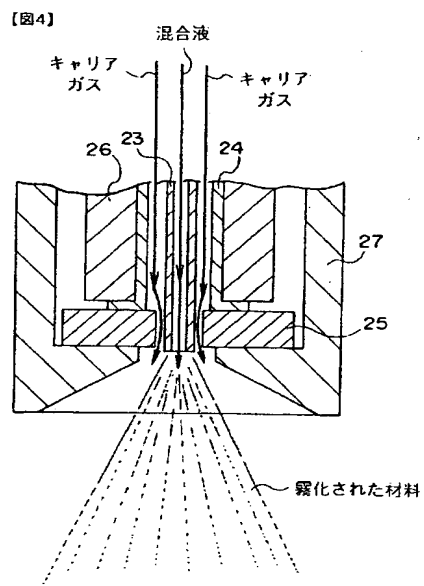
【図2】



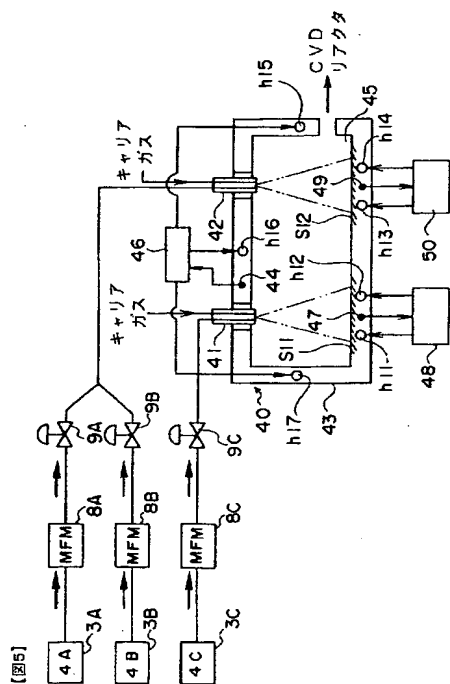
【図 3】



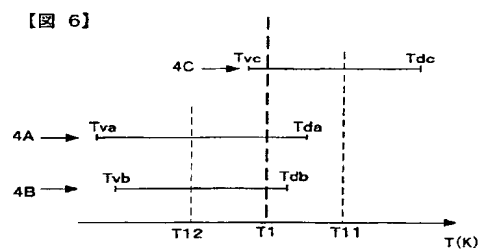
【図 4】



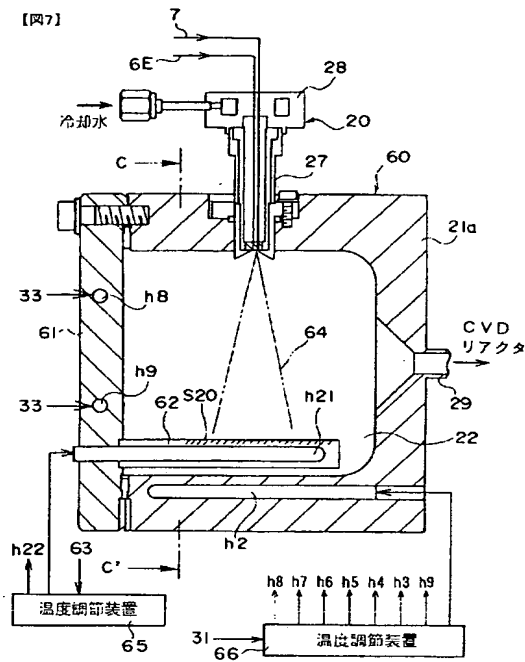
【図 5】



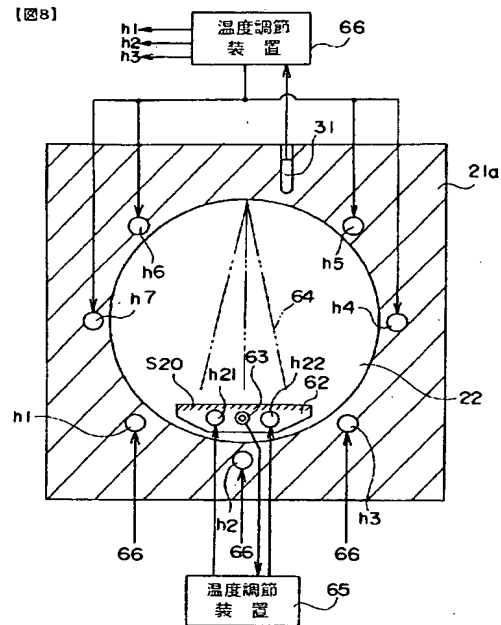
【図 6】



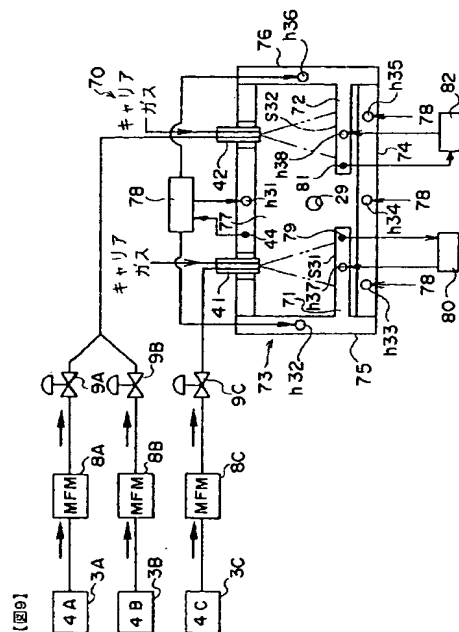
【図 7】



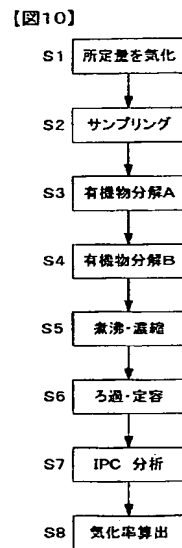
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

【図11】

Ba, Sr, Ti 等濃度	0ppm	10ppm	50ppm
内標準元素	10ppm	10ppm	10ppm
塩酸	1%	1%	1%

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月20日(2003.11.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

高温に保持された気化チャンバ内に液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧して気化する気化器の気化性能評価方法であって、

所定量の前記液体材料を前記気化チャンバ内に噴霧して気化させた後に、前記気化チャンバ内の未気化付着物を有機溶剤で除去し、その除去に用いた前記有機溶剤中の前記液体材料の含有量を計測し、計測された含有量に基づいて気化性能を評価することを特徴とする気化性能評価方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体有機金属や有機金属溶液等の液体材料を気化する気化器の気化性能評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス製造工程における薄膜形成方法の一つとしてMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法があるが、スパッタ等と比べて膜質、成膜速度、ステップカバレッジなどが優れていることから近年盛んに利用されている。MOCVD装置に用いられているCVDガス供給法としてはバブリング法や昇華法などがあるが、液体有機金属若しくは有機金属を有機溶剤に溶かした液体材料をCVDリアクタ直前で気化して供給する方法が、制御性および安定性の面でより優れた方法として注目されている。この気化方法では、高温に保たれた気化チャンバ内にノズルから液体材料を噴霧して、液体材料を気化させている(例えば、特許文献1参照)。

【0003】

【特許文献1】特開平10-251853号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、気化の際に液体材料に十分な熱エネルギーを与えることができないと、未気化残が発生して配管に詰まりが発生したり、残がパーティクルとなってCVDリアクタまで達して成膜不良の原因となるおそれがあった。さらに、複数の成分を混合してから気化する場合、成分によって気化温度や熱分解温度特性が異なり、一部の成分が未気化または熱分解することによる残が発生しやすかった。そして、未気化残の発生を抑えた効率的な気化を実現するためには、種々の気化条件に対して気化性能を評価する必要があるが、材料特性などから評価が非常に難しく、確立された評価方法が無いというのが現状であった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、高温に保持された気化チャンバ内に液体有機金属若しくは有機金属溶液から成る液体材料を噴霧して気化する気化器の気化性能評価方法であって、所定量の液体材料を気化チャンバ内に噴霧して気化させた後に、気化チャンバ内の未気化付着物を有機溶剤で除去し、その除去に用いた有機溶剤中の液体材料の含有量を計測し、計測された含有量に基づいて気化性能を評価することを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、気化チャンバに実際に付着した未気化付着物を有機溶剤で除去して、その有機溶剤中に含まれる液体材料を計測して定量分析しているのので、気化器の気化性能を確実に評価することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、図を参照して本発明を実施するための最良の形態を説明する。

図1は気化装置全体の概略構成を示す図である。1は気化器2に液体有機金属や有機金属溶液等（以下では、これらを液体材料と呼ぶ）を供給する液体材料供給装置であり、供給された液体材料は気化器2で気化されてCVD装置に設けられたCVDリアクタに供給される。例えば、液体有機金属としてはCuやTiなどの有機金属があり、有機金属溶液としてはBa、Sr、Ti、Pb、Znなどの有機金属を有機溶剤に溶かしたものがある。

【0008】

液体材料供給装置1に設けられた材料容器3A、3B、3Cには、MOCVDに用いられる液体材料4A、4B、4Cが充填されている。例えば、BST膜（BaSrTi酸化膜）を成膜する場合には、原料であるBa、Sr、Tiを有機溶剤THF（tetrahydrofuran）で溶解したものが液体材料4A、4B、4Cとして用いられる。また、溶剤容器3DにはTHFが溶剤4Dとして充填されている。なお、容器3A～3Dは原料の数に応じて設けられ、必ずしも4個とは限らない。

【0009】

各容器3A～3Dには、チャージガスライン5と移送ライン6A～6Dとが接続されている。各容器3A～3D内にチャージガスライン5を介してチャージガスが供給されると、各容器3A～3Dに充填されている液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの液面にガス圧が加わり、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dが各移送ライン6A～6Dへとそれぞれ押し出される。移送ライン6A～6Dに押し出された各液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dは、ガス圧によってさらに移送ライン6Eへと移送され、この移送ライン6E内で混合状態となる。

【0010】

移送ライン6Eにはキャリアガスライン7からキャリアガスが供給されるようになっており、キャリアガス、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dは気液2相流状態となって気化器2へと供給される。気化器2にはキャリアガスライン7を介してキャリアガスが供給されており、気化された材料はキャリアガスによってCVDリアクタへと送られる。

【0011】

なお、チャージガスおよびキャリアガスには窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスが用いられる。また、移送ライン6A～6Eにおける液体材料4A～4Cや溶剤4Dの滞留量はできるだけ低減するのが好ましく、本実施の形態では、移送ライン6A～6Cには1/8インチの配管を用いている。

【0012】

各移送ライン6A～6Dには、マスフローメータ8A～8Dおよび遮断機能付き流量制御バルブ9A～9Dが設けられている。マスフローメータ8A～8Dで液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの流量を各々監視しつつ流量制御バルブ9A～9Dを制御して、液体材料4A～4Cおよび溶剤4Dの流量が適切となるようにしている。なお、移送ライン6Eの気化器直前にミキサを設けて、液体材料4A～4Cの混合状態をより向上させるようにしても良い。さらに、各液体材料4A～4Cの流量を制御する流量制御バルブ9A～9D

に代えて、フランジポンプ等のポンプを用いて流量制御するようにしても良い。

【0013】

図2～図4は気化器2の詳細を示す図であり、図2は気化器2を正面から見た断面図、図3は図2のA-A'断面図、図4は図2のB部の拡大図である。図2に示すように、気化器2は液体材料4A～4Cを霧化する霧化部20と、霧化部20で霧化された液体材料4A～4Cをさらに気化する気化チャンパ21とを備えている。気化チャンパ21のチャンパ本体21aには、水平方向（図示左右方向）に延在する円筒空洞22が形成されている。霧化部20は、円筒空洞22に対して鉛直下方向に霧化ガスを吹き出すように取り付けられている。フランジ21bはチャンパ本体21aに対して着脱可能であって、例えば、チャンパ内をクリーニングするような場合には、フランジ21bを外して円筒空洞22を大気開放して洗浄を行う。

【0014】

霧化部20には、移送ライン6Eから液体材料4A～4Cの混合液が供給されるとともに、キャリアガスライン7を介してキャリアガスが供給される。図4のB部拡大図に示すように、混合液およびキャリアガスが流れる配管は内側配管23と外側配管24とから成る2重管構造を有しており、内側配管23の内部を混合液が気液2相流状態で流れ、内側配管23と外側配管24との間の環状空間をキャリアガスが流れる。気化部20の先端部分にはオリフィス部材25が設けられており、キャリアガスは内側配管23とオリフィス部材25との隙間をチャンパ内空間に噴出する。その結果、液体材料4A～4Cの混合液は内側配管23の先端から霧状となって噴出する。

【0015】

図2に示すように、霧化部20のケーシング27の下部はチャンパ本体21aに固定されており、チャンパ本体21aからの熱流入により高温となっている。一方、ケーシング27の上部端部には水冷ジャケット28が設けられており、この冷却ジャケット28から下方に延びる冷却ロッド内に上記2重管が配設されている。上述したオリフィス部材25は熱伝導率の低い樹脂等で形成され、図4のように外側配管24の先端部分とケーシング先端部との間に挟持されて、両者の間の断熱部材としても機能している。

【0016】

図2の霧化部20により霧化された液体材料4A～4Cは、円筒空洞22の霧化部先端部と対向する面に向けて噴出され、図3に示すように円筒空洞22の内周面に沿って矢印R1のように流れる。気化チャンパ21にはヒータ1～n9が設けられていて、気化温度以上となるように温度制御されている。そのため、霧状の液体材料4A～4Cは、内周面に沿って流れる間に気化され、キャリアガスと共に排出口29から排出されてCVDリアクタへと送られる。

【0017】

気化チャンパ本体21aおよびフランジ21bに設けられたヒータ1～n9が設けられており、その内のヒータ1～n3は温度センサ30で検出された温度に基づいて温度調節装置32により制御される。一方、ヒータ4～n9は温度センサ31で検出された温度に基づいて温度調節装置33により制御される。円筒空洞22の内周面は全面が気化面として機能するが、図2、3に示すように、液体材料4A～4Cは霧化部20からほぼ鉛直下方向に噴出されるため、図3の面S1が主な気化面となる。そのため、気化チャンパを均一に加熱した場合でも、気化量（液体材料4A～4Cの流量）が多いと、気化面S1の温度が気化熱により低下して気化面S1に未気化成分が残るとして生じやすくなる。

【0018】

そこで、本実施の形態では、図2、3に示すように面S1の近傍に設けられたヒータ1～n3とその他のヒータ4～n9とをそれぞれ別個の温度調節装置32、33で制御し、気化の最中にも気化面S1の温度が最適温度となるように制御するようにした。すなわち、液体材料4A～4Cおよびその流量に応じてヒータ1～n3で発生する熱エネルギーを調節し、気化面S1の温度を最適温度にする。例えば、熱エネルギーを増やして、気化面S1の温度を気化チャンパ21の温度より高めに設定すると、液体材料4A～4C

の熱分解温度が気化温度に近い場合に有効である。その結果、気化面S1における未気化成分の発生を低減することができる。

【0019】

ところで、気化チャンバ21はSUS材で形成されるのが一般的であるが、気化面として機能する円筒空洞22の壁面が液体材料4A~4Cと化学反応するという問題があった。本実施の形態では、このような壁面と液体材料4A~4Cとの反応を防止するために、CVDにより成膜される膜を壁面にコーティングするようにした。例えば、BST膜(BaSrTi酸化膜)を成膜するCVD装置に使用する気化器であれば、BST膜を壁面にコーティングする。その結果、円筒空洞のSUS壁面はコーティングされた膜により保護され、気化された金属材料との反応を防止することができる。このような膜としては、BST膜の他に、PZT膜(PbZrTi膜)、STO膜(SrTiO₂)、TiO₂膜、SBT膜(SrBiTa酸化膜)等の誘電体膜や、超伝導膜等の酸化物などがある。

【0020】

次に、気化器の気化性能評価方法について説明する。気化器の気化性能は、気化器に供給された液体材料の内の何パーセントが気化されたかによって評価されるが、これは供給量と気化器内の未気化成分の量との差によって求めることができる。図5は、性能評価の計量の手順を示したものであり、以下では材料としてBa、SrおよびTiを用いる場合について説明する。

【0021】

図5のステップS1では、所定量の液体材料を気化器で気化させる。次いで、ステップS2のサンプリング工程では、気化面を含めた気化チャンバの全内壁面に付着している未気化成分をエチルアルコール等で除去する。例えば、重さ0.1~0.3g程度の布にエチルアルコールを含ませ、その布で壁面に付着した未気化成分を拭き取る。ステップS3の有機物分解A工程では、拭き取り後の布を塩酸2ml、過酸化水素0.5mlおよび純水1mlの混合液に浸して、温度150℃で1.5時間加熱し、布に付着している有機物を分解する。ステップS4の有機物分解B工程では、ステップS3の溶液にさらに塩酸1ml、過酸化水素0.5mlおよび純水1mlを加えて、温度150℃で1.5時間加熱する。

【0022】

ステップS5の煮沸・濃縮工程では、さらに純水1mlを加えて150℃で0.5時間加熱する。ステップS6のろ過・定容工程では、ステップS5の溶液をろ過した後、塩酸1mlを添加し、さらに20~100mlに容積をそろえる。ステップS7では、ICP(誘導結合プラズマ)を用いた分析装置により各元素Ba、Sr、Tiの定量分析を行い、未気化成分量を算出する。定量分析をする際には、図6に示すような試料をICP分析したものを検量線として使用し、検量線との比較から未気化成分量を算出する。ステップS8では、気化に使用した液体材料の量と、ステップS7で算出された未気化成分量とから気化率を算出する。このように、本実施の形態の評価方法では、気化器内壁面に付着している未気化成分を実際に定量分析しているため、気化器の気化性能を正確に評価することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】気化装置全体の概略構成を示す図である。

【図2】気化器2を詳細に示す図であり、正面から見た断面図である。

【図3】図2のA-A'断面図である。

【図4】図2のB部拡大図である。

【図5】本発明による気化性能評価方法の手順を示す図である。

【図6】検量線として用いる試料の内容を示す図である。

【符号の説明】

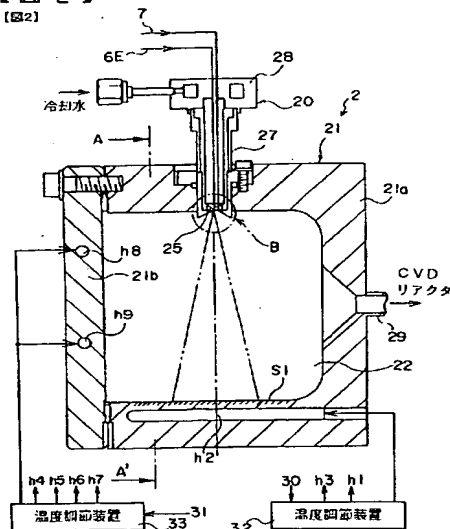
【0024】

1 液体材料供給装置

S 1 気化面

【補正の内容】

【图2】



フロントページの続き

(72)発明者 松野 繁
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 山田 朗
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 宮下 章二
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 内川 英興
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Ｆターム(参考) 4K030 AA11 EA01 EA05 JA06 JA10 KA25 KA39 KA41 KA47

5F045 AA04 AB40 AC15 AC16 BB15 EE02 EE04 EE07 EE15 EK06
GB11